

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-242880

(43)Date of publication of application : 27.09.1990

(51)Int.Cl.

C09K 11/08  
H01J 29/20

(21)Application number : 01-064417

(71)Applicant : NICHIA CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 15.03.1989

(72)Inventor : BANDO SHOICHI  
TANAKA KANJI**(54) PRODUCTION OF FLUORESCENT SUBSTANCE COATED WITH SILICON DIOXIDE****(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To obtain a fluorescent substance for cathode ray tubes coated with a homogeneous and smooth thin film by keeping a dispersion prepared by dispersing a fluorescent substance in a liquid containing an alcohol under specific conditions, slowly dripping an organosilicon into the dispersion and forming a thin film of silicon dioxide.

**CONSTITUTION:** The objective fluorescent substance is obtained by initially dispersing a fluorescent substance, such as zinc sulfide-based fluorescent substance, in ethyl alcohol (preferably a solution at  $\geq 0.7$  volume ratio of ethyl alcohol/water), adding aqueous ammonia to the dispersion while stirring the dispersion, regulating the pH to  $\geq 8$ , further keeping the temperature at 40-70° C and slowly dripping an organosilicon (e.g. methyl silicate) into the above-mentioned dispersion, requiring a time of  $\geq 10$ min.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2514423号

(45) 発行日 平成 8 年(1996) 7 月10日

(24) 登録日 平成 8 年(1996) 4 月30日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

識別記号

F I

C09K 11/08

9280-4H

C09K 11/08

G

H01J 29/20

H01J 29/20

請求項の数 1 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平1-64417

(22) 出願日 平成 1 年(1989) 3 月15日

(65) 公開番号 特開平2-242880

(43) 公開日 平成 2 年(1990) 9 月27日

(73) 特許権者 999999999

日亜化学工業株式会社

徳島県阿南市上中町岡491番地100

(72) 発明者 坂東 正一

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜

化学工業株式会社内

(72) 発明者 田中 寛治

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜

化学工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 豊栖 康弘

審査官 福井 悟

(56) 参考文献 特開昭60-115683 (J P, A)

特開平 2 - 199187 (J P, A)

(54) 【発明の名称】 二酸化ケイ素でコーティングされた蛍光体の製造方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 有機ケイ素の加水分解を利用して、陰極線管用の蛍光体の表面に二酸化ケイ素を付着させる方法において、

- ① アルコールを含む液体に蛍光体を分散させ、
- ② この蛍光体分散液のpHを 8 以上とし、
- ③ さらに、分散液の温度を40～70℃に保持し、
- ④ 有機ケイ素を10分以上の時間をかけて徐々に滴下して、

蛍光体の表面に二酸化ケイ素の薄膜を形成させることを特徴とする、二酸化ケイ素でコーティングされた蛍光体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

この発明は、カラー受像管およびその他の陰極線管の

2

蛍光面に好適に使用される蛍光体の製造方法に関する。

【従来の技術並びにその課題】

カラー受像管に使用される蛍光体は、塗布特性を向上し、また、塗布時における変色を防止するために、種々の表面処理が施されている。

表面処理物質として、ケイ酸塩化合物、アルミン酸塩化合物、磷酸塩化合物、および、金属酸化物などが使用されている。

特に、ケイ酸塩化合物は、その処理が容易であることから、汎用されている。ケイ酸塩化合物として、二酸化ケイ素、ケイ酸亜鉛およびケイ酸アルミニウム等が知られている。

蛍光体の表面に二酸化ケイ素を付着する技術は開発されている（特開昭60-115683号公報）。この公報には、有機ケイ素を加水分解させて二酸化ケイ素とし、これを

蛍光体の表面に付着させる技術が開示されている。有機ケイ素にはエチルシリケート等が使用されている。この方法は、有機ケイ素を、炭酸アンモニウムまたは吸着水を用いて加水分解して二酸化ケイ素とし、これを蛍光体の表面に付着している。ところが、この方法では、均一な薄膜の二酸化ケイ素を蛍光体の表面に付着できず、不均一な表面被膜となる。蛍光体の表面をコーティングする二酸化ケイ素は、薄膜で、均一に蛍光体表面をより完全に被覆するのがよい。

不均一な二酸化ケイ素膜でコーティングされた蛍光体は、二酸化ケイ素の付着量を多くしない限り、蛍光体の表面を被覆できない。二酸化ケイ素の付着量が少ないと、被覆されない部分が多くなる。表面処理物質の付着量が多くなると、蛍光膜とした状態での特性が低下する。特に発光輝度が低下する。それは、表面コーティング材は、蛍光体の特性を向上するために補助的に付着されるものであって、これ自体が発光するものではないことが理由である。

二酸化ケイ素を蛍光体の表面に付着させる場合、いかに少量の表面処理物質で蛍光体の表面を完全に被覆できるかが大切である。蛍光体の表面にコーティングされた二酸化ケイ素を薄膜にできると、コーティング膜が蛍光体の発光を吸収することなく透過させて発光輝度の低下を少なくできる。また、蛍光体表面の全体を被覆する二酸化ケイ素は、蛍光体を理想的な状態で保護する。全面が薄膜で保護された蛍光体は、塗布時における蛍光体の汚染が防止されて、変色が減少される。また、コーティング被膜によつて電子線照射による劣化が防止されて、輝度の低下を少なくできる特長もある。さらに、塗布特性を向上させることができ、蛍光膜とした状態での輝度を高くできるなど、数々の優れた卓効を実現する。

薄膜で均一な二酸化ケイ素が、優れた特性を示すことは、理論的にも容易に考察できるが、これまでに開発された全ての方法では、コーティングされた蛍光体を電子顕微鏡で観察して、表面に滑らかな二酸化ケイ素膜を形成させることができなかった。

#### 【発明の目的】

この発明は、このことを満足することを目的に開発されたもので、この発明の重要な目的は、蛍光体の表面を均一な薄膜の二酸化ケイ素でコーティングできる蛍光体の製造方法を提供するにある。

#### 【従来の課題を解決する為の手段】

この発明は、有機ケイ素の加水分解を利用して、陰極線管用の蛍光体の表面に二酸化ケイ素を付着させている。

薄膜で均一な二酸化ケイ素で蛍光体をコーティングするために、アルコールを含む液体に蛍光体を分散させ、この蛍光体分散液のpHを8以上に、かつ、加熱温度を40～70℃に保持して、有機ケイ素を加えている。蛍光体分散液のpHは、アンモニア水を滴下して調整できる。

この発明は、蛍光体分散液に、有機ケイ素と一緒に混合するのではなく、蛍光体分散液のpHを8以上、加熱温度を40～70℃に保持し、有機ケイ素を10分以上の時間をかけてゆっくりと徐々に滴下して添加している。有機ケイ素の滴下時間が短いと、二酸化ケイ素が膜にならずに、粒状となって蛍光体の表面に付着するからである。

蛍光体分散液のpHは、8以上、好ましくは9以上に調整される。pHが8以下では、有機ケイ素の加水分解が進行し難いことが理由である。

蛍光体分散液の温度は、好ましくは40℃～70℃の範囲に調整される。40℃以上に加温すると、有機ケイ素の加水分解が進行し易く、また、70℃を超えるとアンモニア水が蒸発してpHが低下するからである。

以上の製法において、表面処理物質の付着量は、好ましくは、蛍光体100重量部に対して、0.01～5重量部の範囲に調整される。二酸化ケイ素の付着量が少なすぎると、表面処理の効果が低く、反対に多すぎると輝度が低下する。

この発明の方法は、バインダーを使用することなく二酸化ケイ素を蛍光体の表面に付着することができる。蛍光体の表面に膜状に二酸化ケイ素を生成させて付着させるからである。ただ、バインダーを使用して二酸化ケイ素を蛍光体の表面に付着することも可能であるのは言うまでもない。

バインダーには、例えば、亜鉛化合物、アルミニウム化合物、Mg, Ca, Sr等のアルカリ土類金属化合物、および、磷酸塩化合物、ホウ酸塩化合物のうち少なくとも1種が使用できる。

亜鉛化合物には、硫酸亜鉛、硝酸亜鉛、酢酸亜鉛等の水溶性の亜鉛塩を使用できる。

アルミニウム化合物には、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム等の水溶性のアルミニウム塩を使用できる。

アルカリ土類金属化合物には、硝酸マグネシウム、硝酸カルシウム、硝酸ストロンチウム等が使用できる。

また、磷酸化合物には、ピロ磷酸ナトリウム等の水溶性塩を使用できる。

ホウ酸塩化合物には、ホウ酸ナトリウム等を使用できる。

この発明に用いられる蛍光体は、カラー受像管に使用して優れた特性を示すものであるから、カラー受像管は言うにおよばず、モノクローム受像管にも使用できるのは言うまでもない。蛍光体には、例えば、

① 硫化亜鉛系蛍光体、硫化亜鉛カドミウム蛍光体等の硫化物系蛍光体、

② ユーロピウム付活酸化イットリウム蛍光体、マンガ付活磷酸亜鉛蛍光体、マンガ付活ケイ酸亜鉛蛍光体等の酸化物系の蛍光体、

③ ユーロピウム付活酸硫化イットリウム蛍光体、テルビウム付活酸硫化イットリウム蛍光体などの硫化物系の蛍光体を使用することができる。

5

この発明に使用される有機ケイ素には、メチルシリケート、エチルシリケート、または、プロピルシリケートが使用できる。特に、エチルシリケートが好適である。

この発明は、下記の工程で蛍光体を表面処理する。

① 蛍光体をエチルアルコールに分散させる。この液体は、好ましくは、エチルアルコール／水の容積比を0.7以上とする。

② 蛍光体分散液を攪拌しながらアンモニア水を加えてpH調整する。

③ 有機ケイ素とアンモニア水を、別々に時間をかけてゆっくりと蛍光体分散液に滴下する。

①～③の工程で、蛍光体の表面に二酸化ケイ素の薄膜ができる。

この工程で、表面が二酸化ケイ素膜でコーティングされた蛍光体の電子顕微鏡写真を第1図aおよびbに示す。なお、これら蛍光体は、後述する実施例1、および実施例2で得たものである。

第1図aおよびbに示すように、本発明の方法で製造された蛍光体は、表面が極めて滑らかな二酸化ケイ素の薄膜で被覆されている。参考に、前述の特開昭60-115683号公報に示される、従来の方

#### 【作用効果】

この発明の方法で製造された蛍光体は、第1図に示すように、二酸化ケイ素の平滑な薄膜でコーティングされる。二酸化ケイ素の薄膜でコーティングされた蛍光体は、塗布時における蛍光体の汚染が防止されて、変色が減少される。また、コーティング被膜によつて電子線照射による劣化が防止されて、輝度の低下を少なくできる。さらに、塗布特性を向上させることができ、蛍光膜とした状態での輝度を高くできる。

これ等の特性は、二酸化ケイ素の表面付着量によって変化する。第3図と第4図とは、蛍光体がCrを吸着する量と、Cuイオンによる変色の程度を示している。

第3図は蛍光体膜として塗布された蛍光体に吸着されたCr量を測定している。すなわち、重クロム酸塩と、ポリビニルアルコールとの混合水溶液で蛍光体をフェースプレートに付着した後、蛍光体をフェースプレートから剥ぎ取って、蛍光体に吸着されたCr量を測定した。この図に示すように、この発明の方法で製造された蛍光体は、曲線Aで示すように、わずかに1重量部以下の二酸化ケイ素を付着して、Crの吸着量を激減させることができる。Crの吸着が多ければ、蛍光膜がやや茶褐色（Crイオンの色）に変化する。しかしながら、この発明の方法で製造された蛍光体は、Crの影響で、発光が妨害されるのを阻止できる。

6

曲線Bは、蛍光体分散液に、エチルシリケートとエチルアルコールとを一緒に混合し、これに炭酸アンモニウム溶液を滴下して表面に二酸化ケイ素を付着させた蛍光体の特性を示している。

第4図は、Cuイオンの影響で色が変わる程度を測定している。この測定には、ZnS:Ag青色発光蛍光体を使用している。硫化亜鉛蛍光体は、銀で付活されると青に、銅で付活されると緑に発光するので、ZnS:Ag蛍光体は、極めて微量のCuイオンの影響で発光色が緑色に変色する。第4図の測定は、ケイ酸カリウム、バリウム法で蛍光体を沈降塗布させる工程において、クッション液に硫酸銅の銅イオンを12ppm添加してガラスに塗布している。ガラスに塗布した蛍光体を乾燥し、450℃で30分ベークし、ベーク前後の色調を測定し、y値の変化 $\Delta y$ を測定した。 $\Delta y$ が大きい程、変色の程度が大きい。この図に示すように、この発明の方法で製造された蛍光体は、わずかに1重量部以下の微量の二酸化ケイ素でコーティングして、銅イオンの変色を効果的に防止できる。曲線Bは、蛍光体分散液に、エチルシリケートとエチルアルコールとを一緒に混合し、これに炭酸アンモニウム溶液を滴下して表面に二酸化ケイ素を付着させた蛍光体の特性を示している。

さらに、第5図は、二酸化ケイ素の付着量に対する輝度の変化を示している。第3図の試験と同じ方法でフェースプレートに蛍光体を塗布し、蛍光体の表面にアルミニウムを蒸着してフェースプレートを試作した。このフェースプレートの背面を、加速電圧12kV、電流密度1.0 $\mu$ Aの電子線で励起し、フェースプレート表面の輝度を測定した。第5図の曲線はこの発明の方法で製造された蛍光体の輝度特性を示している。このように、この発明の方法で製造された蛍光体は、それ自体が発光しない二酸化ケイ素を付着するにもかかわらず、特定の付着量とすることによって、発光輝度を向上させることができる。

二酸化ケイ素薄膜を付着して輝度を高くできるのは、表面処理によって蛍光体の塗布状態がよくなること、表面の二酸化ケイ素の薄膜で、蛍光体の発光を散乱させないこと、また、Cr等の不純物による発光の妨害をおさえることが理由である。

さらに、第6図は二酸化ケイ素を付着した蛍光体の劣化特性を示している。劣化特性は、第5図の測定に使用したのと同じフェースプレートを使用した。ただ、蛍光膜を強制的に劣化させるために、通常使用状態よりも厳しい条件で、30分間蛍光膜を刺激した。蛍光膜を励起する電子線は、加速電圧を15kV、電流密度を10 $\mu$ A/cm<sup>2</sup>とした。電子線で刺激した後の輝度を、強制刺激前の輝度を100として表示している。この図から明かなように、この発明の方法で試作された蛍光体は、わずかに1重量部以下の二酸化ケイ素をコーティングして、劣化特性を著しく改善している。

さらにまた、この発明の方法で製造された蛍光体は、顔料を付着させたのち、表面に二酸化ケイ素でコーティングすることによって、顔料の剥離を防止できる。第7図は二酸化ケイ素を付着した蛍光体の顔料剥離率を測定している。この測定には、表面が二酸化ケイ素でコーティングされた顔料付蛍光体を使用している。この測定は、顔料付蛍光体が分散された、重クロム酸塩とポリビニルアルコールとのスラリーを、ディスペンザーで強制分散し、その前後で顔料の剥離率を測定した。この図に示されるように、この発明の方法で試作された蛍光体は、1重量部以下の二酸化ケイ素を付着して、顔料の剥離率を極減している。

#### 【好ましい実施例】

以下、この発明の実施例を説明する。

##### (実施例 1)

下記の工程で二酸化ケイ素の薄膜でコーティングされた蛍光体を製造する。

- ① エタノール……800g、  
アンモニア水 (18%) ……30g、  
緑色発光蛍光体 (ZnS:Cu) ……300g、  
を容器に入れて攪拌しながら、50℃に加熱した。
- ② エチルシリケートとエチルアルコールを混合し、攪拌した溶液と、5%アンモニア水とを準備する。エチルシリケートの混合量は22.5g、エチルアルコールの混合量は120g、また、アンモニア水は150gとする。
- ③ エチルシリケートと、エチルアルコールとの混合液と、アンモニア水を、攪拌している蛍光体混合液に別々に滴下する。滴下時間は、30分とする。滴下中、蛍光体混合液の温度を50～55℃に保持する。pHは9.2～9.4に保つ。
- ⑦ 静置した後、上澄液をデカンテーションにより除去し、脱水して110℃～120℃の温度で8～12時間乾燥し、フルイ分けを行った。

このようにして得られた蛍光体は、表面に二酸化ケイ素の薄膜が付着されていた。この工程で得られた蛍光体を第1図aに示す。

得られた蛍光体は、蛍光体重量部100に対し、2.5重量%の二酸化ケイ素が付着されていた。また、この蛍光体は、表面に膜厚が50nmの二酸化ケイ素が付着されていた。

この蛍光体について、Cr吸着量、輝度、Cu汚染による $\Delta y$ 、強制劣化試験後の輝度測定したところ、各々順番に、

- ① Cr吸着量が3ppm、
- ② 輝度が110%、
- ③ Cu汚染による変色 $\Delta y$ が0.002、
- ④ 強制劣化後の輝度が97.5%となった。

ちなみに、二酸化ケイ素を付着しない蛍光体は、

- ① Cr吸着量が200ppm、
- ② 輝度が100% (この蛍光体の輝度を基準としてい

る。)

- ③ Cu汚染による $\Delta y$ が0.03、
  - ④ 強制劣化試験後の輝度が92.0%であった。
- (実施例 2)

下記の工程で二酸化ケイ素の薄膜でコーティングされた蛍光体を製造する。

- ① エタノール……4.8kg、  
アンモニア水 (18%) ……200g、  
青色発光蛍光体 (ZnS:Ag) ……2kg、  
を容器に入れて攪拌しながら、50℃に加熱した。
- ② エチルシリケートと、エチルアルコールを混合し攪拌した溶液と、5%アンモニア水を準備する。エチルシリケートの混合量は25g、エチルアルコールの混合量は200g、また、アンモニア水は250gとする。
- ③ エチルシリケートと、エチルアルコールとの混合液と、アンモニア水を、攪拌している蛍光体混合液に別々に滴下する。滴下時間は30分とする。滴下中、蛍光体混合液の温度を50～53℃に保持する。pHは9.3に保つ。
- ⑦ 静置した後、上澄液をデカンテーションにより除去し、脱水して110℃～120℃の温度で8～12時間乾燥し、フルイ分けを行った。

このようにして得られた蛍光体は、表面に二酸化ケイ素の薄膜が付着されていた。この工程で得られた蛍光体を第1図bに示す。

得られた蛍光体は、蛍光体重量部100に対し、0.45重量%の二酸化ケイ素が付着されていた。また、蛍光体表面に付着されていた二酸化ケイ素膜厚は、10nmであった。

この蛍光体について、Cr吸着量、輝度、Cu汚染による $\Delta y$ 、強制劣化試験後の輝度測定したところ、各々順番に、

- ① Cr吸着量が10ppm、
- ② 輝度が105%、
- ③ Cu汚染による変色 $\Delta y$ が0.005、
- ④ 強制劣化後の輝度が95%となった。

##### (実施例 3)

下記の工程で二酸化ケイ素の薄膜でコーティングされた蛍光体を製造する。

- ① エタノール……800g、  
アンモニア水 (18%) ……30g、  
青色発光蛍光体 (ZnS:Ag) ……300g、  
10%アルミン酸コバルト分散液…48ml、  
10%アルミン酸コバルト分散液48mlには、アルミン酸コバルトを、蛍光体100重量部に対して1.6重量部含んでいる。

これ等の原料を容器に入れて攪拌しながら、50℃に加熱した。

- ② エチルシリケートと、エチルアルコールを混合し、攪拌した溶液と、5%アンモニア水を準備する。エチルシリケートの混合量は22.5g、エチルアルコールの混合

量は120g、また、アンモニア水は150gとする。

③ エチルシリケートとエチルアルコールとの混合液と、アンモニア水を、攪拌している蛍光体混合液に別々に滴下する。滴下時間は、30分とする。滴下中、蛍光体混合液の温度を50～53℃に保持する。pHは9.2～9.4に保つ。

⑦ 静置した後、上澄液をデカンテーションにより除去し、脱水して110℃～120℃の温度で8～12時間乾燥し、フルイ分けを行った。

このようにして得られた蛍光体は、表面に二酸化ケイ素の薄膜が付着されていた。

得られた蛍光体は、蛍光体重量部100に対し、2.8重量%の二酸化ケイ素が付着されていた。二酸化ケイ素の膜厚は、約60nmであった。

この蛍光体について、Cr吸着量、輝度、Cu汚染による $\Delta y$ 、強制劣化試験後の輝度測定したところ、各々順番に、

① Cr吸着量が5ppm、

② 輝度が110%、

③ Cu汚染による変色 $\Delta y$ が0.002、

④ 強制劣化後の輝度が97.4%となった。

⑤ 顔料の剥離率は3%であった。ちなみに、二酸化ケイ素を付着しない顔料付蛍光体の顔料剥離率は80%、従来の方法で顔料を付着させた蛍光体の顔料剥離率は30%であった。

【図面の簡単な説明】

10 第1図aおよびbは本発明の方法で製造された蛍光体の粒子構造を示す電子顕微鏡写真、第2図は従来の方法で二酸化ケイ素を付着した蛍光体の粒子構造を示す電子顕微鏡写真、第3図ないし第6図は二酸化ケイ素の付着量に対するCr吸着量、Cu汚染による変色 $\Delta y$ 、輝度、劣化特性を示すグラフ、第7図は二酸化ケイ素付着量に顔料付蛍光体の顔料剥離率を示すグラフである。

【第1図a】



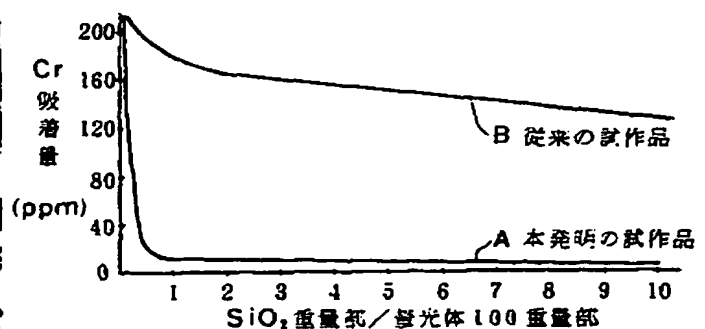
【第1図b】



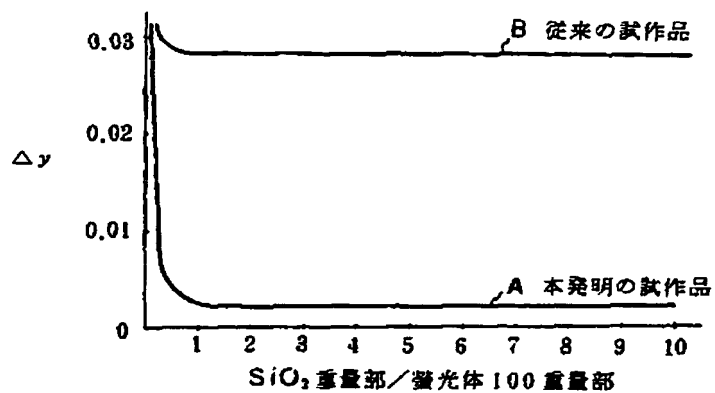
【第2図】



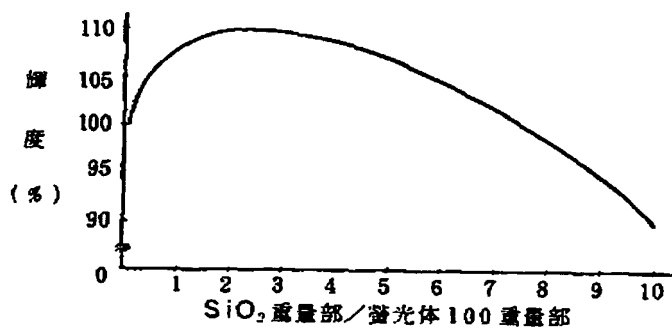
【第3図】



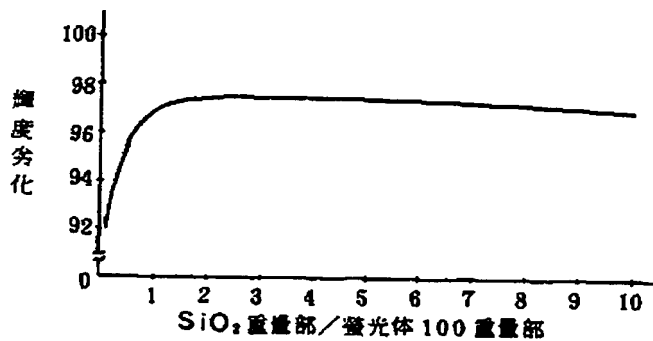
【第4図】



【第5図】



【第6図】



【第7図】

